

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01129090 A**

(43) Date of publication of application: **22.05.89**

(51) Int. Cl.

C09K 11/61
C09K 11/08
C23C 16/44
H05B 33/10
H05B 33/14

(21) Application number: **62285171**

(22) Date of filing: **13.11.87**

(71) Applicant: **KOHJIN CO LTD HIRATE
TAKASHI**

(72) Inventor: **HIRATE TAKASHI
SAITO MOTOYASU**

(54) PRODUCTION OF PHOSPHOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a phosphor which is excellent in the brightness and has a long service life, by treating a phosphor with a plasma in a fluorine compd.

CONSTITUTION: A phosphor (A) comprising a sulfide phosphor particle for a dispersive EL device (e.g., a particle mainly composed of zinc sulfide) is treated

with a plasma in a gas (B) containing 1mol% or more fluorine compd. (e.g., SF₆) and optionally an inert gas for 1 to 500 min under conditions of a gas pressure of 0.01W20 Torr, a voltage of 300W10000 V, and a component (A) temp. of room tempW500°C. Thereafter, the treated phosphor is optionally coated with a thin passivation film, and further optionally heat treated at 200W800°C, pref. 300W500°C.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

COPIED FROM THE JAPANESE PATENT OFFICE

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平1-129090

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 K 11/61
11/08
C 23 C 16/44
H 05 B 33/10
33/14

識別記号

CPC

庁内整理番号

7215-4H
D-7215-4H
7217-4K
8112-3K
8112-3K

⑭ 公開 平成1年(1989)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-285171

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑱ 発 明 者 平 手 孝 士 神奈川県横浜市西区戸部本町50番23号

⑲ 発 明 者 斉 藤 元 泰 神奈川県川崎市宮前区鷺沼3-13-26

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 興 人 東京都港区新橋1丁目1番1号

㉑ 出 願 人 平 手 孝 士 神奈川県横浜市西区戸部本町50番23号

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 蛍光体をフッ素含有化合物を必須成分とするプラズマガス中で、処理することを特徴とする高輝度、長寿命の窒化物系蛍光体の製造方法。

2. プラズマ処理した後、更にその表面にパッシベーション薄膜を設けることを特徴とする特許請求の範囲第1項の窒化物系蛍光体の製造方法。

3. プラズマ処理をした後、そのまま、あるいはその表面にパッシベーション薄膜を設けた後、更に300～800℃の温度範囲で1～500分間熱処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項の窒化物系蛍光体の製造方法。

⑳ 発明の詳細な説明

3. 考案の詳細な説明

(産業上の利用分野)

近年、液晶のバックライト、複写機の静電除去、車載用面光源等としての用途が増している種々、かつ全面均一な平面光源である分散型EL素子の

重要な構成要素である蛍光体の高性能化に関するものである。

(従来の技術)

分散型EL素子は蛍光体粒子を高誘電体バインダーに分散させた発光層とその両側に密着させた電極層(少なくとも一方は透明電極)を基体構成とし、その両電極層に交流電圧を印加することにより発光層の蛍光体が発光するものである。この際、発光層の輝度は経時的に減衰する傾向を示す。特に吸湿による経時的減衰が大きいため、前記基体構成を防湿フィルム、ガラス板等防湿材料で密封する等の方法が実施される。

又、別に蛍光体そのものの表面に窒化結素、酸化結素等の薄膜で被覆処理することにより経時劣化を防ぐ方法も提案されている。(特開58-150294号公報)

又、本発明者らは、先に(出願番号62-113530)みられるように窒素プラズマ中で処理することにより、長寿命化の方法を提案したが、輝度の向上は達成されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記の薄膜被覆処理、例えば化学気相法(CVD法)で処理した蛍光体を用いたEL素子でもその寿命が充分でなく、あるいは寿命が延長されたとしても輝度劣化がみられ、高輝度で且つ長寿命タイプの蛍光体を得ることができなかった。

特に電子機器用面光源として用いる場合は、高い信頼性と寿命が長く、かつ消費電力が少ないEL素子が求められている。

一般的に、蛍光体の高輝度化が達成されれば同一輝度を発現させるための印加電圧の低電圧化が可能となり、消費電力の低減、駆動回路の耐電圧負荷の低減が期待されるので高い輝度と長寿命の蛍光体が求められている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は前記の要求に応えるため、蛍光体の処理方法について鋭意検討した結果、フッ素化合物含有ガスプラズマ処理を実施、更に希望により熱処理を行うことにより蛍光体の寿命が著しく

が望ましい。1モル%未満ではプラズマ処理効果が小さく、実用的でない。プラズマ発生装置内に導入されるガス圧は0.01~20 Torrが好ましく、中でも0.05~5 Torrにするのが更に好ましい。又プラズマ発生電源は電圧300~10,000 Vの範囲内が好ましい。

又、処理条件は被処理物である蛍光体の温度を室温~500℃の範囲とし上記の含フッ素系化合物含有ガスプラズマ雰囲気中で、1~500分間処理をする。このようなプラズマ処理を施すことにより、硫化物系蛍光体の輝度の半減期を2倍以上に伸すことができる上に未処理物で作製したEL素子と同一輝度の発光を発現させるための印加電圧が15%以上低減出来る。

本発明において前記のプラズマ処理を施した後、希望によりパッシベーション薄膜を被覆することができる。この方法は特に限定するものではないが、例えばプラズマCVD法、光CVD法あるいは、ゾル・ゲル法等の任意の方法を選択することができる。

延長され、さらに処理の蛍光体と比較し、同一輝度を得るための必要な印加電圧が低減されることを見出し本発明に至ったのである。

即ち本発明は蛍光体を、フッ素含有化合物を必須成分とするプラズマガス中で処理することと特徴とする高輝度、長寿命の硫化物系蛍光体の製造方法に関する。

本発明においては前記の処理をした後、そのまま又は、希望により更に窒化硅素、酸化硅素等のパッシベーション薄膜を被覆し、及び/又は次いで300~800℃で熱処理することにより更に性能を向上させることができる。

本発明において蛍光体とは分散型EL素子用硫化物系蛍光体粒子であり、硫化亜鉛、硫化ストロンチウムを主成分とする粒子が例示される。

又、本発明において用いられるプラズマガスを発生するフッ素含有化合物としては、SF₆等が例示され、希望により窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウム等の不活性ガスで希釈してもよい。この際、フッ素系ガス成分は1モル%以上であること

その内、例えばプラズマCVD法の場合は、前記のプラズマ処理方法におけるガス組成として、窒素ガスとシランガスとの混合ガスを用いることによって行うことができる。

又、前記のプラズマ処理したもの、又は更にプラズマ処理した後、パッシベーション薄膜を被覆したものの処理時に生じた蛍光体の欠陥部を修復するため、更に200~800℃、好ましくは300~500℃の温度で熱処理することが好しい。この処理は空気中で行うことができる。このような熱処理により蛍光体を更に均質化でき、蛍光体の寿命を延長することができる。

(実施例)

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

尚、実施例において、蛍光体の寿命の評価方法は以下の方法によった。

寿命評価方法

接着剤を塗布したアルミニウムシートに蛍光体

粉末を多層になるように密に散布した後、接着剤に接していない粉末を除去して図2に示すように一層の粒子層を形成しこの層の上に透明導電層(SiO₂)を有するネサガラスを導電層が蛍光体粉末層に接するように載せ、更にその上にガラス板を載せて評価用E1素子を構成した。この素子を20℃、65%RHの室内におき、アルミニウムシート及び透明導電層の間に印加電圧150~300V、1kHzの交流電源を接続し発光させ、輝度計で輝度の経時変化を測定した。なお発光層の厚み及び蛍光体の種類により、上記要領にて、作製した評価用E1素子の初輝度が、一定しないため初輝度が30cd/m²とならない場合は初輝度が30cd/m²になるように印加電圧を調整して点灯せしめ、この条件を固定した状態で連続点灯せしめ輝度の経時変化を測定した。

比較例1

改良型市販の電極ルミネッセンス用酸化亜鉛を主成分とする蛍光体粒子を用い、前記の処理を行なわないでそのまま寿命評価方法の方法に

にて、寿命特性を評価したところ12Hr後の輝度の劣化は14%であった。なお周波数1kHzで30cd/m²の初期発光輝度を得るために印加する電圧は180Vで充分であった。

又、上記のようにして処理された蛍光体についてX線光電子分光装置にて分析したところ、フッ素原子の1s軌道の結合エネルギーを示すと思われるピークが686eV付近に観察された。このことからフッ素原子が蛍光体の少なくとも表面層に取り込まれていることが推定される。

比較例2

コーン下部より供給するガスとしてSF₆の代りに窒素ガスを用いた他は実施例1と全く同じようにしてプラズマ処理を行なった。このようにして得られた蛍光体を前記の寿命評価方法によって寿命特性を評価したところ、12Hr後の輝度の劣化は14%であった。なお周波数1kHzで30cd/m²の初輝度を得るために印加する電圧は230Vであった。

実施例2-10

従い輝度を測定したところ、1kHz 220Vでの初輝度は30cd/m²であった。この駆動条件のまま12時間連続点灯した後の輝度は56%であった。

実施例1

図1に示すようなプラズマCVD装置のチャンバー内をロータリーポンプで排気しながら内圧が0.05Torrになった後、装置内のコーン下部より、6フッ化硫黄(SF₆)を供給し、内圧が0.1Torr程度になるようSF₆の供給速度を調節し、このSF₆ガス流によって、あらかじめコーン内部にセットされていた比較例1で用いたものと同じ電極ルミネッセンス用酸化亜鉛5gをコーン内部で浮遊させた。さらにコーン上部から加熱ランプによって粉体を約300℃に加熱しながら、コーン中央のコイルに高周波電源により陽極電圧1kV周波数13.56MHzの高周波電圧を印加し、フッ素系化合物のプラズマを発生させ、プラズマ処理を60分間行なった。上記方法にて60分間プラズマ処理をした蛍光体を前記の寿命評価方法

実施例1の方法において装置内圧力、雰囲気ガス組成、プラズマ発生用電圧(周波数は13.56MHz)、処理時間の条件を表1のように変えた他は実施例1と同じようにして蛍光体を処理した。得られた蛍光体について前記の寿命評価方法により、寿命特性を測定したところ12Hr後の輝度の劣化及び周波数1kHzでの初輝度を30cd/m²に保つために必要な印加電圧はそれぞれ表1に示したとおりであり、比較例に比べ小さいものであった。

実施例11

図1に示すようなプラズマ発生装置にて、0.1~0.5Torrの減圧下、シランガスを3cc/min、窒素ガスを15cc/minという流量比で供給しながら1200V、13.56MHzの高周波電圧を印加して発生させた窒素プラズマ中で実施例1と同じ条件で得られたSF₆プラズマ処理済の蛍光体5gを赤外線ヒーターにて200℃程度になるように加熱しながら60分間処理をした。得られた蛍光体表面のSi、Nの膜厚は、ガラス板モニター

で測定したところ 0.66μ であった。又、この粒子について前記の寿命評価方法により寿命を測定したところ 12 Hr 後の輝度の減衰は 12% であった。

また周波数 1 kHz で初輝度 30 cd/m² にて発光させるために必要な印加電圧は 200 V であった。

実施例 1.2

実施例 1 で得られた蛍光体を 500℃ で 30 分間熱処理した後、前記の輝度評価方法により寿命特性を測定した結果、12 Hr 後の輝度劣化は 14% であった。又、周波数 1 kHz で初輝度 30 cd/m² にて発光させるために必要な印加電圧は、170 V であった。

実施例 1.3

実施例 1.1 で得られた蛍光体を 500℃ で 45 分間熱処理した。処理後の蛍光体について前記の輝度評価方法により寿命特性を測定した結果、12 Hr 後の輝度劣化は 12% であった。又、周波数 1 kHz で初輝度 30 cd/m² にて発光させるために必要な印加電圧は、190 V であった。

(発明の効果)

分散型 EL 素子に用いる酸化物系蛍光体をあらかじめ、SF₆ 等のフッ素系化合物ガスを必須成分とするプラズマ中で処理し、その後、更に希望によりパッシベーションにより窒化けい素等の薄膜を形成し、及び/又は更に 200~800℃ の熱処理により蛍光体の輝度寿命の延長と、同一輝度を得るための印加電圧の低減をすることが出来、この蛍光体を用いて製造した分散型 EL 素子の寿命と駆動電圧を低下させることが出来る。

4) 図面の説明 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例で用いたプラズマ処理装置の説明図である。第 2 図は実施例で用いた蛍光体の輝度測定方法に用いる評価用 EL 素子の説明図である。

- 1 高周波コイル
- 2 加熱ランプ
- 3 チャンバー
- 4 粉体
- 5 反応ガス供給バルブ

- 6 排気管バルブ
- 7 ロータリーポンプ
- 8 高周波電源装置
- 9 ガラス板
- 10 電極
- 11 蛍光物質
- 12 接着剤
- 13 アルミニウムシート
- 14 発光電源

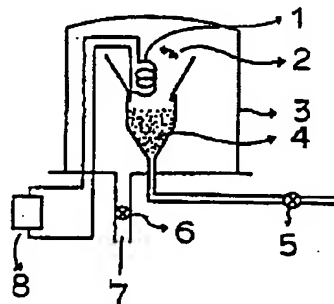
特許出願人 平手孝士

特許出願人 株式会社 興人

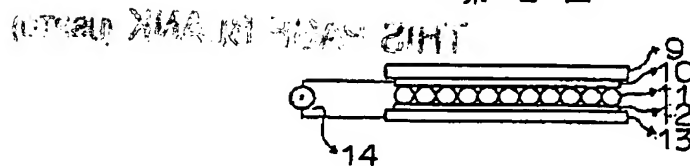
表 1

実施例	真空度	ガスの種類	放電電圧	処理時間	印加電圧	128r後の膜厚減衰
2	0.3 Torr	SF_6	0.8 kV	40 分	180 V	15 %
3	0.2 Torr	$\text{SF}_6 / \text{N}_2 = 1 / 1$	1.0 kV	60 分	180 V	18 %
4	0.1 Torr	$\text{SF}_6 / \text{N}_2 = 1 / 20$	1.0 kV	60 分	180 V	18 %
5	0.2 Torr	$\text{SF}_6 / \text{Ne} = 1 / 1$	0.8 kV	60 分	180 V	18 %
6	0.5 Torr	SF_6	1 kV	40 分	180 V	17 %
7	1.0 Torr	$\text{SF}_6 / \text{N}_2 = 1 / 5$	1 kV	60 分	180 V	18 %
8	0.2 Torr	$\text{SF}_6 / \text{N}_2 / \text{SiH}_4 = 1 / 1 / 0.2$	0.8 kV	60 分	180 V	15 %
9	0.05 Torr	SF_6	0.8 kV	80 分	180 V	15 %
10	0.2 Torr	$\text{SF}_6 / \text{Ar} = 1 / 1$	1 kV	60 分	180 V	15 %

第 1 図



第 2 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10245550 A**(43) Date of publication of application: **14.09.98**

(51) Int. Cl

C09K 11/08**C09K 11/54****F21K 2/00**(21) Application number: **09062347**(22) Date of filing: **28.02.97**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **IWASAKI TAKASHI
SEKIGUCHI TAKASHI**(54) **ZNO ULTRAVIOLET EMITTER AND ITS
PRODUCTION**

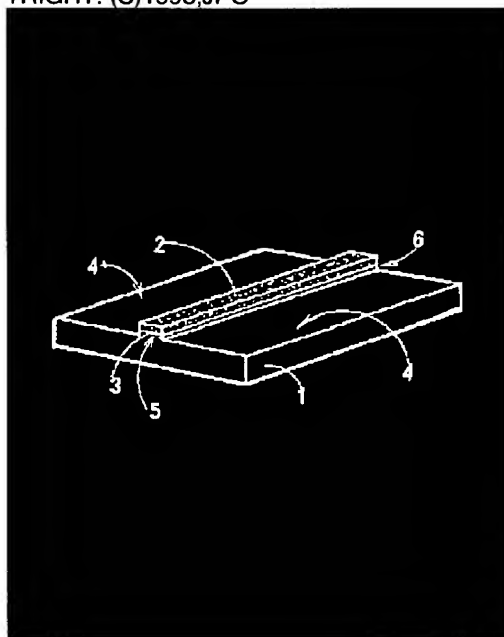
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ultraviolet emitter which has high luminous efficiency because the rate of ultraviolet rays slightly contained in the fluorescent spectrum of ZnO can be increased by irradiation with electron beams or ultraviolet rays by treating the surface of a ZnO solid with a hydrogen plasma.

SOLUTION: A ZnO single crystal is grown by for example the flux method. The surface of this crystal is treated with a hydrogen plasma under condition including for example a hydrogen pressure of 10Torr and a temperature of 400-600°C. When the cathodic luminescences produced when the surface of the treated crystal and the surface of the untreated grown crystal are irradiated with electrode beams are measured, the untreated grown crystal gives a spectrum containing a highly intense green emission and a weak ultraviolet emission, whereas the treated crystal gives a spectrum completely containing quite no green emission and intensified ultraviolet rays of excellent monochromaticity. By forming oscillators 5 and 6 on both

ends of the stripe treated ZnO crystal 3, an ultraviolet emitter can be fabricated.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



THIS IS THE BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)